

## کاربرد کیتوسان اتصال عرضی یافته با کاپاکاراگینان در حذف یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی و خاکی

سارا ملاعلی عباسیان<sup>۱\*</sup> - فرحناز داشبلاغی<sup>۲</sup> - غلامرضا مهدوی نیا<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۴

### چکیده

در این مطالعه، کارایی جذب کیتوسان اتصال عرضی یافته با کاپاکاراگینان برای پاکسازی آب و خاک آلوده به فلز سنگین کادمیم به طور مجزا مورد بررسی قرار گرفت. جذب و واجذب کادمیم توسط جاذب زیستی در سیستم تعادلی یا پیمانه‌ای انجام شد. مطالعه جذب و واجذب کادمیم توسط کیتوسان مورد مطالعه (۱/۱۱ g/L) در دامنه غلظتی ۰-۱/۹۷ میلی مولار کادمیم در pH معین ۷/۶ در قدرت یونی ۸ میلی مولار انجام گردید. به منظور تعیین واجذبی کادمیم جذب شده توسط کیتوسان اصلاح شده، به هر کدام از نمونه کیتوسان‌های باقیمانده از آزمایش جذب، ۹۰ میلی لیتر EDTA ۰/۱ مولار افزوده شد. مدل‌های فرندلیچ و لنگموئیر بر داده‌های حاصل برازش یافت. بهترین مدل بوسیله ضریب تبیین ( $R^2$ ) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) انتخاب گردید. نتایج بیانگر آن است که معادله فرندلیچ در مقایسه با معادله لنگموئیر در هر دو سیستم آب و خاک بخوبی بر داده‌های برازش یافت. ماکزیمم پتانسیل جذب توسط کیتوسان مورد مطالعه در سیستم آب برابر ۷۵۰ میکرومول بر گرم و در سیستم خاک برابر ۹۹۳ میکرومول بر گرم بدست آمد. یافته‌های این پژوهش نشان داد که جاذب مورد استفاده می‌تواند جاذب زیستی مناسب‌تری برای حذف کادمیم در سیستم خاک در مقایسه با سیستم آب معرفی شود چرا که بدلیل مقادیر پایین کادمیم واجذبی در سیستم آب، استفاده مجدد از جاذب مذکور در آن سیستم به آسانی مقدور نمی‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب، واجذب، فرندلیچ، لنگموئیر

### مقدمه

موجود در فاضلاب و خاک‌های آلوده شناخته شده است. در بین جاذب‌های مختلف، کیتوسان به علت ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله فعالیت ضد میکروبی، سازگاری با محیط زیست، و مقرون به صرفه بودن، بعنوان جاذب زیستی حایز اهمیت است (۹). کیتوسان از داسیتیلایسون کیتین مشتق شده است و این پلی ساکارید را می‌توان از موادی مانند میگو، خرچنگ و زیست توده قارچی استخراج نمود (۸). حضور گروه‌های آمین و هیدروکسیل در ساختار پلیمری کیتوسان باعث افزایش ظرفیت اتصال آن در فرآیند جذب می‌شود. کیتوسان می‌تواند غلظت یون فلز را حتی به نزدیک صفر برساند (۲۱). به منظور جداسازی و استفاده مجدد از جاذب‌ها، روش جداسازی مغناطیسی بعنوان روشی مقرون به صرفه پیشنهاد شده است (۱۶). برای تهیه نانوکامپوزیت‌های کیتوسان مغناطیسی، روش‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است (۲۶). یکی از روش‌های رایج شامل سنتز ذره‌های مغناطیسی و پراکندگی یا توزیع ذرات مغناطیسی سنتز شده در محلول کیتوسان است. سپس، کیتوسان مغناطیسی شده با افزودن لیگندهای کلات کننده مختلف به صورت کیتوسان‌های مغناطیسی اتصال عرضی یافته در می‌آید (۱۳ و ۲۵). یکی از مزایای کیتوسان اتصال عرضی یافته افزایش ثبات و پایداری آن در

امروزه تلاش به منظور کاهش قابلیت دسترسی کادمیم در آب یک امر ضروری است چرا که کادمیم جز فلزهای سنگین و غیر قابل تجزیه است. غلظت کادمیم در پوسته زمین ۰/۵-۰/۱ میلی گرم بر کیلوگرم است و اغلب با فلزهای روی، سرب و مس یافت می‌شود (۲۰). منابع اصلی ورود کادمیم به محیط زیست شامل باتری‌ها، کودهای فسفاته، حفاری معادن، رنگدانه‌ها، تثبیت کننده‌ها و آلیاژها می‌باشد. روش‌های متعددی از جمله جذب سطحی (۲)، رسوب شیمیایی (۱)، هم‌آوری (۱۸)، اولترافیلتراسیون (۱۴)، غشاهای نانو فیلتراسیون (۱۲)، اسمز معکوس (۱۲) و انعقاد الکتروودی (۴) برای حذف کادمیم معرفی شده است. جذب سطحی به طور قابل ملاحظه‌ای، کاربردی ترین روش حذف یون‌های فلزهای سنگین

۱ و ۲- استادیار و دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه مراغه

۳- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه

\*- نویسنده مسئول: (Email: abasiyan@maragheh.ac.ir)

DOI: 10.22067/jsw.v32i6.75071

یون‌های آهن بر کیتوسان با وزن مولکولی بالا تهیه شد. به منظور ایجاد اتصال عرضی بین کیتوسان‌های مغناطیس یافته محلول رقیق کاپاکاراگینان استفاده شد. به طور کلی، محلول کیتوسان از طریق افزودن ۱ گرم کیتوسان به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک (۱ درصد وزنی) تهیه گردید و به منظور انحلال کامل به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس نگهداری شد (۱۰).

محلول یون‌های آهن (با افزودن ۲ گرم نمک آهن  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\frac{5}{4}$  گرم نمک آهن  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n\text{Fe}^{3+}/n\text{Fe}^{2+} = 2$ ) در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه گردید) به محلول کیتوسان افزوده شد. سپس کیتوسان بار دار شده با یون‌های آهن با گاز نیتروژن خنثی به مدت ۳۰ دقیقه شستشو داده شد. در نهایت، محلول آمونیاک (۳ مولار) به آرامی به محلول کیتوسان آهن دار افزوده شد. با تنظیم pH محلول بر روی ۱۱ محلول تیره رنگی که بیانگر تولید نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است، ظاهر گردید. سپس، محلول کیتوسان مغناطیس یافته با آب مقطر شستشو داده شد تا هیچ ترکیب واکنش نشده‌ای باقی نماند. خالص سازی تا زمان رسیدن محلول به شرایط خنثی یعنی pH برابر ۷ ادامه یافت. به منظور داشتن یک محلول همگن، نمونه خالص شده کیتوسان مغناطیسی در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر پراکنده گردید و در فرکانس ۵۰ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه (Bandelin SONOPULS HD 2200) اولتراسونیک شد. سپس محلول کاپاکاراگینان از طریق افزودن ۰/۲ گرم کاپاکاراگینان در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه گردید و به منظور اطمینان یافتن از انحلال کامل کاپاکاراگینان به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. سرانجام، محلول کیتوسان مغناطیسی به تدریج به محلول کاپاکاراگینان اضافه شد و به مدت ۴۵ دقیقه در ۷۰ درجه سلسیوس با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه تکان داده شد. pH مخلوط کیتوسان مغناطیسی / کاپاکاراگینان با افزودن محلول اسید کلریدریک رقیق (۰/۱ مولار) در pH برابر ۵/۷ تنظیم شد. ذرات لخته مانند بلافاصله به دلیل برهمکنش الکترواستاتیکی بین کیتوسان مغناطیسی و کاپاکاراگینان تشکیل گردید. جاذب زیستی کیتوسان مغناطیسی / کاپاکاراگینان بوسیله مگنت (آهن ربا) جداسازی شد و جاذب زیستی با استفاده از خشک‌کن انجمادی منجمد گردید (Freeze-dryer, Alfa 2-4LDplus, Christ Co., Germany) و برای آزمایش‌های جذب و واجذب مورد استفاده قرار گرفت. جاذب زیستی مغناطیسی با علامت اختصاری mHCSCar.0.2 بیان شده است که در آن m بیانگر مغناطیسی بودن، Car مشخص کننده کاپاکاراگینان، 0.2 بیانگر مقدار کاپاکاراگینان برحسب گرم است. مراحل سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان / کاپاکاراگینان در شکل ۱ ارائه شده است (۱۰).

محیط‌های اسیدی است (۷). فرایند اتصال عرضی یافتن کیتوسان از آنجاییکه منجر به درگیر شدن گروه‌های آمین آن‌ها در واکنش متقابل یکدیگر می‌شود، ظرفیت جذب کیتوسان را کاهش می‌دهد (۲۴)، از این رو مغناطیسی کردن کیتوسان‌های اتصال عرضی یافته می‌تواند منجر به افزایش توانایی جذب کیتوسان گردد (۱۷). در میان پلیمرهای زیستی چند یونی، هیدروژل‌های کیتوسان اتصال یافته توسط کاپاکاراگینان از طریق کاپاکاراگینان آنیونی (حاوی  $\text{OSO}^{3-}$ ) تولید می‌شوند. این نوع کیتوسان اتصال عرضی یافته بدلیل برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت گروه‌های آمین موجود بر سطح کیتوسان و بارهای منفی گروه‌های سولفات موجود در کاپاکاراگینان بسیار پایدار می‌باشد (۶). اخیراً، مطالعه‌هایی در زمینه آماده سازی نانوکامپوزیت‌های کیتوسان و کاربرد آنها جهت حذف یون‌های فلزهای سنگین از محلول‌های آبی گزارش شده است. نانوذرات کیتوسان مغناطیسی برای حذف  $\text{Cu}^{2+}$  (۲۹)، نانوترکیبات کیتوسان اتصال یافته با گلو تارالدهید (GLA)، اپیکلروهیدرین (ECH)، و اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر (EGDE) برای حذف فلزهای سنگین تهیه و استفاده شده است (۱۱). در این تحقیق تهیه نانوذرات مغناطیسی کیتوسان / کاپاکاراگینان و کاربرد آن در حذف یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی و خاکی بررسی شده است. همچنین تاثیر پارامترهای غلظت اولیه یون‌های فلزی و مقدار جاذب بر فرایند جذب و واجذب کادمیم مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت، بهترین مدل تجربی بر داده‌ها برازش یافت.

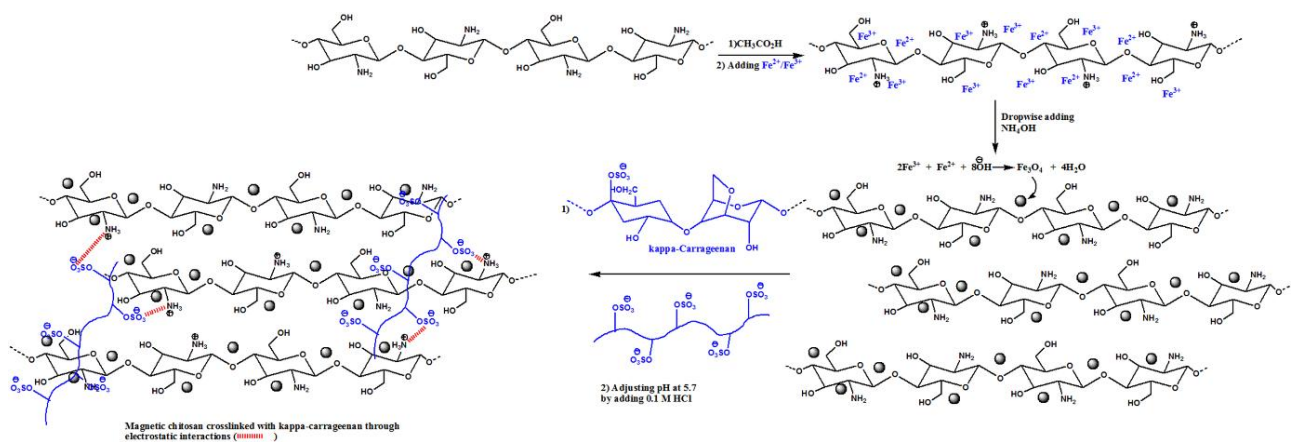
## مواد و روش‌ها

### مواد آزمایش

کیتوسان با وزن مولکولی بالا (درجه استیل‌زدایی کمتر از ۷۵ درصد و با وزن مولکولی ۳۴۲ کیلو دالتون) از شرکت سیگما آلدریج، کاپاکاراگینان از شرکت کندینسیون دانمارک (با وزن مولکولی ۹۰ کیلو دالتون و درصد خلوص ۹۶٪)، نمک‌های آهن  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. غلظت‌های مختلف کادمیم از نمک نترات کادمیم تهیه شدند. ظروف شیشه‌ای و پلی اتیلن ابتدا با اسید سپس با آب مقطر ( $\text{EC} < 2 \mu\text{S/cm}$ ) شسته شد. اندازه‌گیری pH با pH متر Jenwey (مدل ۳۵۱۰) انجام شد. به منظور حفظ قدرت یونی محلول از نمک نترات کلسیم بعنوان الکترولیت زمینه با غلظت ۰/۰۰۲۶۶ استفاده گردید. کلیه آزمایش‌های جذب و واجذب در دمای آزمایشگاه ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) و به روش پیمانه‌ای صورت گرفت.

### آماده‌سازی جاذب زیستی مغناطیسی

جاذب زیستی کیتوسان مغناطیسی یافته از طریق هم‌رسوبی



شکل ۱- شکل شماتیک مراحل سنتز کامپوزیت کیتوسان- کاراگینان

Figure 1- A simple scheme showing the used steps for preparing magnetic chitosan-carrageenan complexes

### ابزار شناسایی

در این تحقیق، به منظور شکل شناسی و اندازه‌گیری نانو ذرات کیتوسان سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی پوششی<sup>۱</sup> (SEM/EDX, VEG II, XMU, Czech Republic) و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> (Philips CM10, Germany) استفاده شد. همچنین بررسی ساختار بلوری و آنالیز فازی نمونه کیتوسان خالص و کیتوسان مغناطیسی بوسیله پراش پرتو ایکس (Siemens, Germany) بررسی گردید. همچنین غلظت یون‌های کادمیم محلول بوسیله دستگاه جذب اتمی Shimadzu (مدل AA-6300) تعیین شد.

### خاک مورد استفاده

در این پژوهش، یک نمونه خاک سطحی (عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متر) از مزرعه کشاورزی دانشگاه مراغه انتخاب گردید. برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک از جمله بافت خاک به روش هیدرومتری (۵)، کربن آلی به روش والکی و بلک (۲۳)، قابلیت هدایت الکتریکی (۲۷) و pH در نسبت ۱:۱ خاک به آب (۲۷) اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

### جذب و واجذب کادمیم در حضور جاذب زیستی mHCSCar0.2

جذب سطحی کادمیم توسط جاذب زیستی mHCSCar0.2 در غلظت ثابت ۱/۱۱ گرم بر لیتر جاذب و غلظت نیترات کلسیم (۰/۰۲۶۶ مولار) به عنوان الکترولیت زمینه، pH برابر ۷/۶ و در دامنه‌ای از غلظت کادمیم (۰/۹۷۶۸-۰/۰۰۰ مولار) تعیین شد (۱۹). بر

اساس آزمایش مقدماتی، زمان تعادل ۱۰ ساعت انتخاب شد. آزمایش‌ها در دمای ثابت  $20 \pm 1$  درجه سلسیوس در انکوباتور انجام شد. پس از آماده‌سازی هر نمونه، pH آن با استفاده از هیدروکسید کلسیم یا اسید نیتریک تنظیم گردید. pH نمونه‌ها در میانه زمان تعادل دوباره کنترل و تنظیم شد. بعد از اتمام زمان تعادل و به منظور جداسازی فاز محلول از مگنت استفاده شد و برای اطمینان از اینکه جداسازی به طور کامل انجام شده است با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه (۱۶۸۰۰ g) به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. غلظت کادمیم در محلول روبی با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و براساس آن و در نظر گرفتن غلظت اولیه، مقدار کادمیم جذب سطحی شده توسط جاذب مورد استفاده محاسبه شد. کلیه آزمایش‌ها در سیستم خاک همانند سیستم آب تعیبه گردید با این تفاوت که در سیستم خاک، مقدار معینی خاک (۱۱/۱۱ گرم بر لیتر) نیز اضافه شد. در این پژوهش، pH و مقدار قدرت یونی اعمال شده در سیستم آب براساس pH و قدرت یونی طبیعی خاک محاسبه گردید.

پس از فرآیند جذب، مقدار کادمیم واجذبی از جاذب mHCSCar0.2 با استفاده از اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید (EDTA) ۰/۱ مولار تعیین شد (۷). مقدار درصد کادمیم واجذبی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$\text{درصد واجذب} = \frac{\text{مقدار یون‌های کادمیم واجذبی}}{\text{مقدار یون‌های کادمیم جذبی}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

همچنین، برای توصیف جذب سطحی کادمیم توسط جاذب زیستی از مدل‌های فروندلیچ (رابطه ۲) و لنگموئیر (رابطه ۳) استفاده شد.

1- Scanning Electron Microscopy

2- Transmittance electron microscopy (TEM)

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد استفاده  
Table 1- some physio-chemical properties of the tested soil

pH	قابلیت هدایت الکتریکی Electrical conductivity (dS m <sup>-1</sup> )	ماده آلی (%) Organic matter (%)	اجزای خاک (%) Soil Fractions (%)		
			رس clay	سیلت silt	شن sand
7.6	0.64	0.88	27.5	16.5	56

پرتو ایکس به راحتی می‌توان به ساختار بلوری اسپینل Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> پی برد. اندازه بلور نانوذرات مغناطیسی با استفاده از قانون شر<sup>۱</sup> ( $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ ) محاسبه شد. در این معادله، D برابر اندازه بلور،  $\lambda$  برابر طول موج ماده هدف ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )،  $\beta$  پهنای کامل در نیم ماکسیمم<sup>۲</sup> موجود در رادیان‌ها و  $\theta$  زاویه پراش است. اندازه متوسط بلور نانوذرات مغناطیسی در جاذب زیستی مغناطیس شده محاسبه و ۴۹/۲ نانومتر بدست آمد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری جاذب زیستی مغناطیسی در شکل ۲b ارائه شده است. از تصاویر TEM می‌توان دریافت که نانوذرات مغناطیسی به شکل شبه کروی تشکیل شده است. بر طبق نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، اندازه متوسط نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، ۵۲/۳ نانومتر بدست آمد که این یافته نسبتاً با نتایج XRD مطابقت دارد.

ریخت‌شناسی یا مورفولوژی سطحی جاذب زیستی بوسیله تکنیک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مشخص شد و تصویر آن در شکل ۲c ارائه شده است. تصاویر SEM نشان می‌دهد که سطح جاذب زیستی مورد استفاده در این پژوهش حاوی نانوذرات شبه کروی با مورفولوژی متخلخل است. این نانوذرات، ساختار انبوهی و متراکم دارند که این نوع ساختار را می‌توان به عملکرد کاپاکارآگینان بعنوان عامل اتصال عرضی دهنده نسبت داد. در حقیقت، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات مغناطیسی - کیتوسان توسط کاپاکارآگینان احاطه شده و عامل حفاظتی نانوذرات مغناطیسی - کیتوسان از فرایندهای انحلال و آبشویی محسوب می‌شود.

حلقه پسماند مغناطیسی جاذب زیستی بوسیله تکنیک مغناطیس سنج با نمونه نوسانی در ۹ KOe  $\pm$  و دمای ۲۹۸ درجه کلونین اندازه-گیری شد (شکل ۲d). در این پژوهش، جاذب زیستی مغناطیسی رفتار ابر پارامغناطیسی نشان داد که این خود از مقدار صفر برای پسماندزدایی و پایداری در منحنی‌های مغناطیسی مشهود است. مغناطیس اشباع جاذب زیستی ۴۴ emu/g بدست آمد. بنابراین، به راحتی می‌توان از محلول برداشت کرد.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$q_e = \frac{bKFC_e}{1+KFC_e} \quad (\text{رابطه ۳})$$

q<sub>e</sub> مقدار جذب سطحی کادمیم بر حسب میکرومول بر گرم و C<sub>e</sub> غلظت تعادلی کادمیم بر حسب میکرومول بر لیتر است. در معادله فرندلیچ K<sub>F</sub> و n دو ثابت معادله‌اند. در رابطه ۳، b حداکثر مقدار جذب با همان واحد q و K ثابتی است که می‌توان آن را پارامتری وابسته به انرژی جذب تفسیر کرد. میزان برازش رابطه‌های ۲ و ۳ بر داده‌های جذب سطحی با استفاده از ضریب تعیین (r<sup>2</sup>) و جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) ارزیابی شد. جذر میانگین مربعات خطا با استفاده از رابطه ۴ محاسبه گردید.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{predicted}} - q_{\text{measured}})^2}{n}} \quad (\text{رابطه ۴})$$

در فرمول فوق، n تعداد نقاط مشاهده‌ای، q<sub>predicted</sub> و q<sub>measured</sub> به ترتیب مقدار برآوردی و مقدار مشاهده‌ای برای نقطه آم می‌باشد.

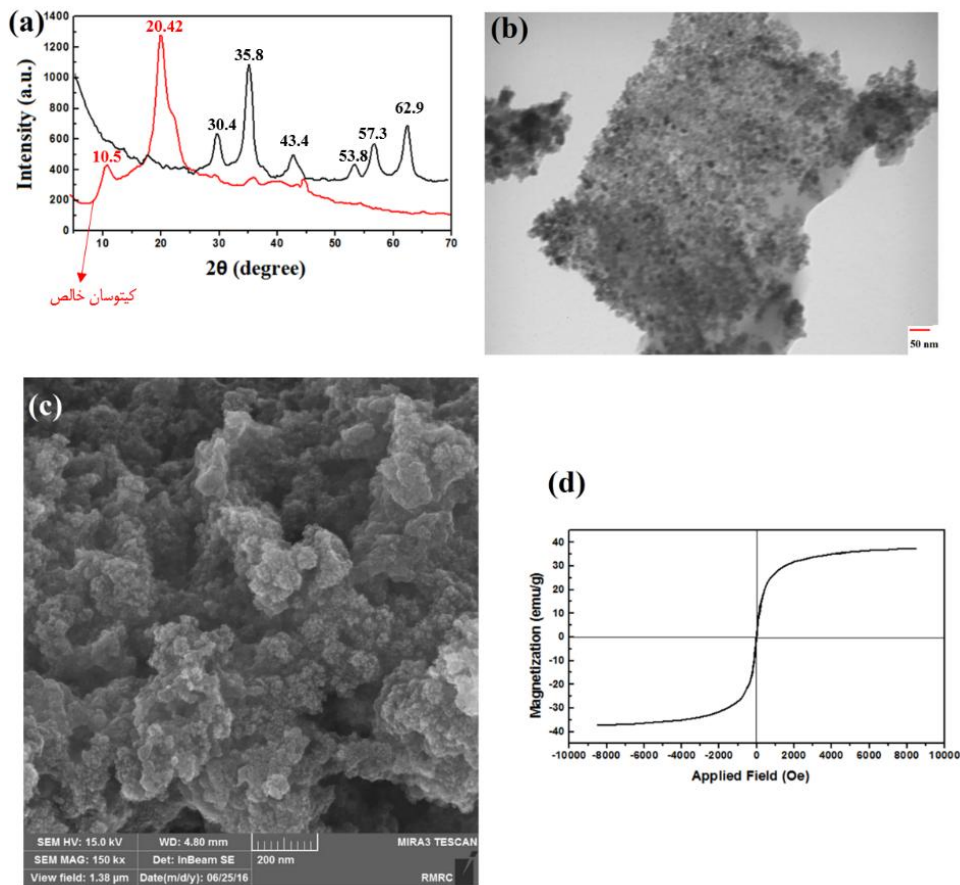
## نتایج و بحث

### ویژگی‌های جاذب زیستی مغناطیسی

ساختار بلوری و آنالیز فازی کیتوسان خالص و کیتوسان مغناطیس یافته بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس در شکل ۲a ارائه شده است. دیگرام کیتوسان مورد استفاده دارای ۲ پیک شاخص در  $\theta$  برابر ۱۰/۵ و ۲۰/۴۲ درجه است و به ترتیب بیانگر ساختار بلورینگی جزئی کیتوسان و بلورهای هیدراتی در زنجیره‌های آلفا- کیتین باقیمانده در کیتوسان می‌باشد. همانطوریکه در شکل مشاهده می‌شود پیک‌های شاخص کیتوسان در دیگرام پراش پرتو ایکس کیتوسان مغناطیس یافته، محو شده است که این خود گویای ساختار آمورفوس یا بی‌شکل کیتوسان در جاذب زیستی سنتزی است. بنابراین، افزودن نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بر ساختار بلوری کیتوسان اثر قابل توجهی داشته است. جاذب زیستی مغناطیسی سنتز شده در این پژوهش پیک‌هایی در  $\theta$  برابر ۳۰/۴، ۳۵/۸، ۴۳/۴، ۵۳/۸، ۵۷/۳ و ۶۲/۹ درجه نشان می‌دهد. این نتایج با پایگاه داده‌های نمایه شده در فایل JCPDS (شماره فایل 65-3107) مطابقت دارد (۱۶). بنابراین، با استفاده از دیگرام‌های پراش

1- Sherr's equation

2- full width at half maximum (FWHM)



شکل ۲- (a) دیاگرام‌های XRD کیتوسان خالص و جاذب زیستی مغناطیسی (mHCSCar0.2)، (b) تصاویر TEM جاذب mHCSCar0.2، (c) میکروگرافی SEM جاذب mHCSCar0.2، (d) مغناطیس در مقابل میدان مغناطیسی اعمال شده برای mHCSCar0.2

Figure 2- (a) XRD patterns of neat chitosan and magnetic bio-adsorbent mHCSCar; (b) TEM micrographs of mHCSCar; and (d) the magnetization versus applied magnetic field for mHCSCar

این وجود، مدل لنگموئیر با برآورد حداکثر جذب اطلاعات بیشتری در مقایسه با مدل فرندلیچ ارائه می‌دهد. در این پژوهش، حداکثر مقدار جذب کادمیم توسط جاذب mHCSCar0.2، ۷۵۰/۲ میکرومول بر گرم بدست آمد. نتایج مشابه در مطالعه اخیر در جذب کادمیم توسط کیتوسان اتصال عرضی یافته با پلی‌آنیلین در سیستم آب توسط ایگبراس و آسیف گزارش شده است (۷). آن‌ها حداکثر مقدار جذب کادمیم توسط کیتوسان اتصال عرضی یافته در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، ۸۷۵ میکرومول بر گرم گزارش کردند. بایستی به این نکته اشاره نمود که غلظت‌های اولیه مورد استفاده در هر دو پژوهش تقریباً مشابه بود. در تحقیق پیشین ما، جذب کادمیم توسط نانوذرات هیدروژل پلی‌ونیل‌الکل مغناطیسی/ لاپونیت (PVA-mLap2) در pH برابر ۷ و در سیستم آب بررسی شد و ماکزیمم جذب کادمیم ۱۱۹ میکرو مول بر گرم بدست آمد (۱۹). نتایج نشان می‌دهد در شرایط مشابه، توانایی جذب کادمیم توسط mHCSCar0.2 در مقایسه با PVA-mLap2 بیشتر است.

**جذب و واجذب کادمیم توسط جاذب زیستی mHCSCar0.2**

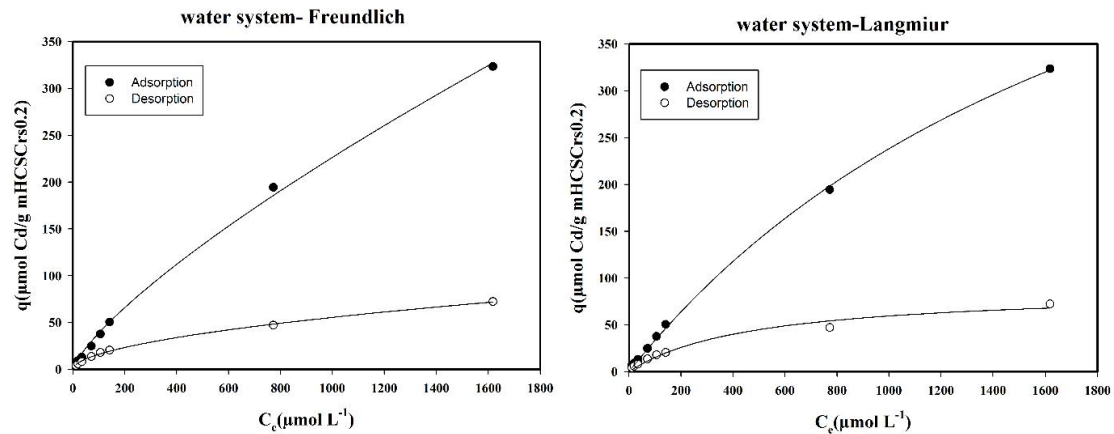
شکل ۳ بیانگر آن می‌باشد که معادله فرندلیچ و لنگموئیر بر داده‌های جذبی و واجذبی کادمیم برآزش می‌یابد. پارامترهای هر دو مدل در جدول ۲ ارائه گردیده است. در هم‌دمای‌های جذب، ضریب تعیین و RMSE برای مدل فرندلیچ به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۴/۴۲ و برای مدل لنگموئیر به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۶/۸۳ به دست آمد. همچنین در هم‌دمای‌های واجذب، ضریب تعیین و RMSE برای مدل فرندلیچ به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۹۳ و برای مدل لنگموئیر به ترتیب برابر ۰/۹۷ و ۳/۴۷ به دست آمد. بیشترین ضریب تعیین و کمترین مقدار جذر میانگین مربعات خطا در هر دو هم‌دمای‌های جذب و واجذب مربوط به معادله فرندلیچ می‌باشد، لذا، در این پژوهش، معادله فرندلیچ بعنوان بهترین مدل برای داده‌های جذب و واجذب کادمیم در هر دو سیستم خاک و آب معرفی می‌شود (شکل ۳ و ۴). معادله فرندلیچ علت داشتن دو ثابت  $(K_F \text{ و } n)$  از قابلیت انحطاف خوبی برخوردار است. با

جدول ۲- پارامترهای معادله های لنگموئیر و فرنرلیچ در دو سیستم آب و خاک  
Table 2- Parameters of the Freundlich and Langmuir equations for water and soil systems.

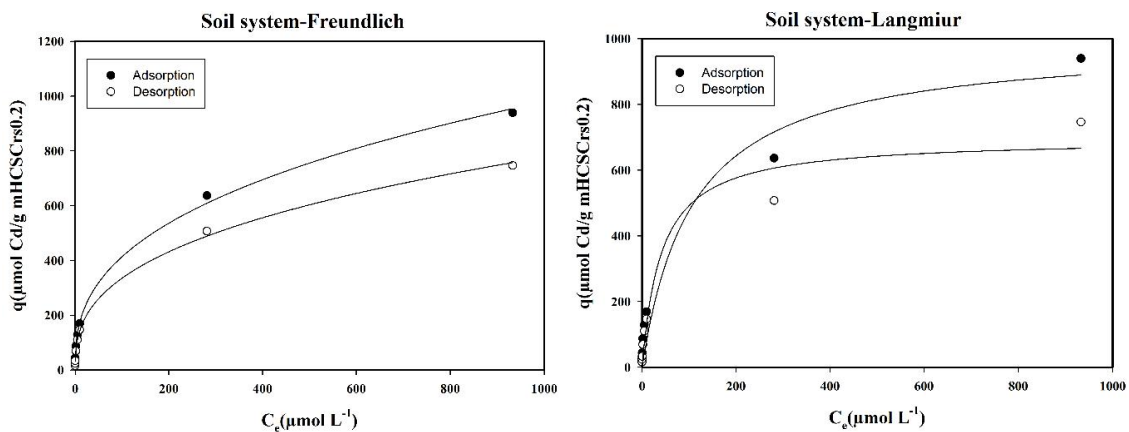
Treatment تیمار	process	معادله فرنرلیچ				معادله لنگموئیر			
		r <sup>2</sup>	RMSE	K <sub>F</sub>	n	r <sup>2</sup>	RMSE	K	b (μmol g <sup>-1</sup> )
Water system	ads	0.99	4.42	1.14	0.77	0.99	6.83	0.0005	750.2
Water system	des	0.99	0.93	1.35	0.54	0.97	3.47	0.0021	88.2
Soil system	ads	0.99	14.03	73.62	0.37	0.96	62.91	0.0092	992.7
Soil system	des	0.99	10.84	62.28	0.36	0.96	51.2	0.0241	695.6

مکان های جذب سطحی می باشد (۳). در این پژوهش، مقدار n در سیستم آب و سیستم خاک به ترتیب برابر ۰/۷۷ و ۰/۳۷ بدست آمد. یعنی با وجود شرایط محیطی یکسان (pH و قدرت یونی) در هر دو سیستم، ناهمگنی مکان های جذبی در جاذب mHCSCar0.2 حضور خاک افزایش یافته است که این خود می تواند بدلیل حضور مکان های جذبی مختلف در بخش آلی خاک مورد مطالعه باشد.

با محاسبه ضریب ثابت n در معادله فرنرلیچ می توان میزان همگن یا غیر همگن بودن سطح را از لحاظ مکان های جذبی تعیین کرد (۲۸). هنگامیکه n به سمت صفر میل می کند ناهمگنی مکان های سطحی افزایش یافته که نشان دهنده آن است که طیف وسیعی از انواع مکان های جذبی وجود دارد. به عکس، هنگامیکه n به سمت ۱ میل کند همگنی مکان های جذبی افزایش یافته که بیانگر تنوع اندک



شکل ۳- همدمای جذب کادمیم با جاذب زیستی mHCSCar0.2 در سیستم آب  
Figure 3- Adsorption isotherm of Cd (II) by mHCSCar0.2 in the water system



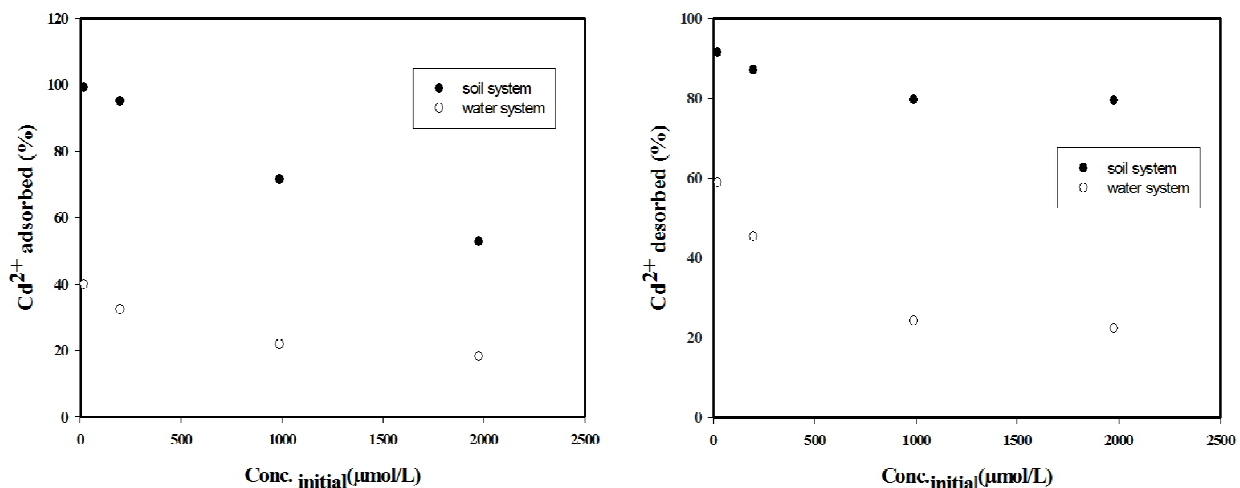
شکل ۴- همدمای جذب کادمیم با جاذب زیستی mHCSCar0.2 در سیستم خاک  
Figure 4- Isotherm of adsorption of Cd (II) by mHCSCar0.2 in the soil system

غلظت اولیه کادمیم از ۲۰ به ۲۰۰۰ میکرومولار، درصد واجذب آن از ۵۹ به ۲۲٪ کاهش یافت. همچنین، در سیستم خاک، با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۲۰ به ۲۰۰۰ میکرومولار، درصد واجذب آن از ۹۱ به ۸۰٪ کاهش یافت. در مطالعه واجذب، با استفاده از EDTA ۰/۱ مولار بعنوان استخراج‌گر، بیشترین مقدار واجذب در سیستم آب و خاک به ترتیب برابر ۶۴ و ۹۱٪ بدست آمد. محققان درصد واجذب کادمیم توسط کیتوسان اتصال عرضی یافته با اپی کلرهدیرین (ECH) ۰/۱ مولار، کیتوسان اتصال عرضی یافته با تری فسفات (TPP) ۰/۰۱ مولار و کیتوسان اتصال عرضی یافته با EDTA ۰/۰۰۱ مولار را بررسی نمودند و درصد واجذب را به ترتیب ۸۸، ۸۸/۲ و ۸۶/۵٪ بدست آوردند (۱۵).

در این پژوهش، به منظور بررسی کارایی کیتوسان اصلاح شده بعنوان جاذب زیستی کادمیم در دو سیستم آب و خاک، اختلاف مقادیر جذب و واجذب ( $\Delta q$ ) محاسبه گردید (شکل ۶). در سیستم‌های آبی، هر چه مقدار  $\Delta q$  کمتر باشد، دلالت بر بالا بودن کارایی جاذب دارد (۲۸). یعنی در این صورت می‌توان جاذب را مکرر استفاده نمود. اما در سیستم‌های خاکی، هر چه مقدار  $\Delta q$  بیشتر باشد، دلالت بر کارا بودن جاذب دارد. یعنی جاذب می‌تواند جذب شونده را غیرمتحرک کند و بعنوان عامل غیرمتحرک کننده فلز در خاک استفاده شود. شکل ۶ نشان می‌دهد که در هر دو سیستم آب و خاک، با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۲۰ به ۲۰۰۰ میکرومولار،  $\Delta q$  افزایش یافته و این افزایش در سیستم آب بیشتر از سیستم خاک است. بنابراین از آنجاییکه با افزایش غلظت‌های اولیه، مقادیر  $\Delta q$  در سیستم آب افزایش یافته، در نتیجه جاذب زیستی مورد مطالعه بویژه در غلظت‌های اولیه بالا از لحاظ اقتصادی کارا نمی‌باشد.

### ارزیابی کارایی جاذب زیستی در دو سیستم خاک و آب

تاثیر غلظت‌های اولیه کادمیم در جذب و واجذب آن در دو سیستم آب و خاک در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که این شکل نشان می‌دهد، با افزایش غلظت‌های اولیه کادمیم از ۲۰ به ۲۰۰۰ میکرومولار، درصد جذب کادمیم در هر دو سیستم مورد مطالعه کاهش می‌یابد. در سیستم آب، با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۲۰ به ۲۰۰۰ میکرومولار، درصد جذب آن از ۴۰ به ۱۸ درصد کاهش یافت. همچنین، در سیستم خاک، با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۲۰ به ۲۰۰۰ میکرومولار، درصد جذب آن از ۹۹ به ۸۰ درصد کاهش یافت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه کادمیم، مقدار جذب آن توسط جاذب mHCSCar0.2 افزایش در حالیکه درصد جذب کاهش می‌یابد، زیرا در غلظت‌های اولیه پایین کادمیم، نسبت مکان‌های پیوندی قابل دسترس جاذب بر مقدار کل کادمیم بیشتر است تا آنجاییکه تمام مکان‌های جذبی توسط کادمیم اشغال شده است. اما با افزایش غلظت‌های اولیه کادمیم، نسبت فوق کاهش یافته و به احتمال قوی تمام مکان‌های جذبی توسط کادمیم اشغال شده و مقداری از کادمیم به صورت جذب نشده در سیستم باقی می‌ماند. همانطور که نتایج نشان می‌دهند جاذب زیستی مورد استفاده در این پژوهش، جاذب خوبی برای کادمیم در سیستم خاک در مقایسه با سیستم آب است. در سیستم خاک در مقایسه با سیستم آب، جاذب mHCSCar0.2 در دو غلظت اولیه ۲۰ و ۲۰۰۰ میکرومولار، به ترتیب ۲/۵ و ۲/۹ برابر بیشتر کادمیم جذب می‌کند. دلیل این امر را می‌توان به حضور جاذب‌های دیگر در خاک از جمله مواد آلی نسبت داد که توانسته است کارایی جاذب را بهبود بخشد. تقریباً نتایج مشابه در آزمایش‌های واجذب مشاهده گردید. در سیستم آب، با افزایش



شکل ۵- مقایسه جذب- واجذب کادمیم توسط mHCSCar0.2 در دو سیستم آب و خاک  
Figure 5- Adsorption-desorption of Cd<sup>2+</sup> on mHCSCar0.2 in water and soil systems

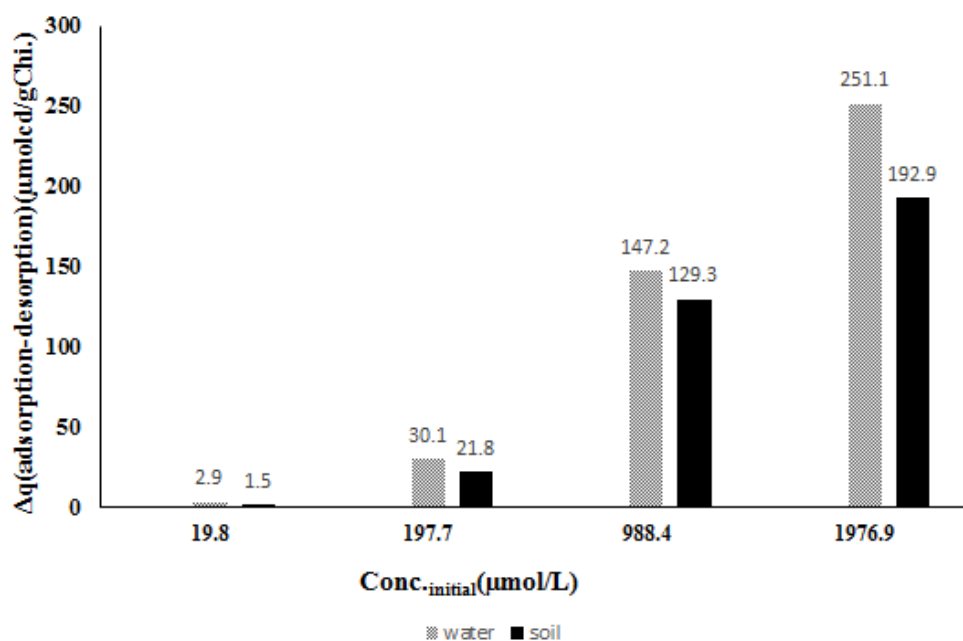


استفاده از جاذب زیستی mHCSCar0.2 از نظر کارایی بعنوان اصلاح کننده خاک پیشنهاد می‌شود.

### نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب زیستی مغناطیسی بر پایه کیتوسان قادر است یون‌های کادمیم موجود در هر دو سیستم آب و خاک را جذب نماید. ماکزیمم پتانسیل جذب توسط جاذب مورد استفاده (mHCSCar0.2) در سیستم آب برابر ۷۵۰ میکرومول بر گرم و در سیستم خاک برابر ۹۹۳ میکرومول بر گرم بدست آمد. در هر دو سیستم، بهترین مدل با ارزیابی ضریب تبیین ( $R^2$ ) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، معادله فرندلیچ معرفی گردید. به منظور ارزیابی کارایی جاذب در حذف یون‌های کادمیم از مقایسه اختلاف بین مقادیر جذب و واجذب ( $\Delta q$ ) استفاده شد. در سیستم آب، جاذب زیستی mHCSCar0.2 به منظور حذف یون‌های کادمیم در غلظت‌های اولیه بالا توصیه نمی‌شود. در حالی که، در سیستم خاک، استفاده از جاذب mHCSCar0.2 به منظور حذف و غیرمتحرک کردن کادمیم در سیستم خاک پیشنهاد می‌شود.

کاهش مقادیر  $\Delta q$  در سیستم خاک در مقایسه با سیستم آب می‌تواند ناشی از استخراج‌گر مورد استفاده (EDTA) در آزمایش‌های واجذب باشد. نتایج نشان می‌دهد که EDTA با جاذب زیستی مورد مطالعه برای ایجاد پیوند با یون کادمیم رقابت می‌کند. پژوهشگران کارایی بالای استخراج‌گرهای آلی در مقایسه با استخراج‌گرهای معدنی در خصوص استخراج بیشتر کادمیم از جاذب‌های مختلف را گزارش کرده‌اند. بعنوان مثال در بررسی مقدار کادمیم واجذبی از خاک‌های مختلف تیمار شده با کادمیم مشاهده گردید که مقدار کادمیم واجذبی توسط استخراج‌گرهای آلی مانند مالات، سترات و اکسلات بسیار بیشتر از استخراج‌گرهای معدنی مانند نترات سدیم ( $\text{NaNO}_3$ ) است (۲۲). کین و همکاران گزارش کرده‌اند مقدار کادمیم واجذبی از دو نمونه خاک مختلف توسط استخراج‌گرهای آلی (اسید سیتریک، اسید مالیک و اسید استیک) در مقایسه با استخراج‌گرهای معدنی (کلرید کلسیم ( $\text{CaCl}_2$ ) و نترات سدیم ( $\text{NaNO}_3$ )) قابل توجه است و دلیل آن را به پایداری بالای کمپلکس‌های ترکیبات آلی - کادمیم نسبت داده‌اند (۲۵). در نتیجه، در سیستم‌های خاکی هر چه مقادیر  $\Delta q$  کمتر باشد دلالت بر کارایی بیشتر جاذب در غیرمتحرک کردن کادمیم دارد. در این پژوهش،



شکل ۶- رابطه بین  $\Delta q$  و غلظت‌های اولیه کادمیم در دو سیستم آب و خاک

Figure 6- The relation between  $\Delta q$  and the initial cadmium concentrations in water and soil systems



1. Alvarez M.T., Crespo C., and Mattiasson B. 2007. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere*, 66: 1677-1683.
2. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., and Robens E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56:91-106.
3. Essington, M. E. 2004. "Soil and water chemistry, an integrative approach. CRC Press LLC".
4. Escobar C., Soto-Salazar C., and Toral I. 2006. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *Journal of Environmental Management*, 81(4):384-391.
5. Gee G.W., and Or D. 2002. Particle-size analysis. In: J.H. Dane and G. C. Topp (eds.). *Methods of Soil Analysis: Physical Methods, Part 4*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, WI, USA, 255-295.
6. Grenha A., Gomes M.E., Rodrigues M., Santo V.E., Mano J.F., Neves N.M., and Reis, R.L. 2010. Development of new chitosan/carrageenan nanoparticles for drug delivery applications, *Journal of Biomedical Materials, Part A* 92:1265-1272.
7. Igberase E. and Osifo P. 2015. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26: 340-347.
8. Igberase E., Osifo P., and Ofomaja, A. 2014. The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1): 362-369.
9. Jenkins D. W., and Hudson S. M. 2001. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers. *Chemical Reviews*, 101(11): 3245-3274.
10. Karimi, M.H., Mahdavinia, G. R., Massoumi, B., Baghban, A., and Saraei, M. 2018. Ionically crosslinked magnetic chitosan/ $\kappa$ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T. *International journal of biological macromolecules*, 113: 361-375.
11. Kamari A., Pulford I. D., and Hargreaves J. S. J. 2011. Binding of heavy metal contaminants onto chitosans-an evaluation for remediation of metal contaminated soil and water. *Journal of environmental management*, 92(10): 2675-2682.
12. Kheriji J., Tabassi D., and Hamrouni B. 2015. Removal of Cd (II) ions from aqueous solution and industrial effluent using reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Water Science and Technology*, 72(7):1206-1216.
13. Kim H. R., Jang J. W., and Park J. W. 2016. Carboxymethyl chitosan-modified magnetic-cored dendrimer as an amphoteric adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 317: 608-616.
14. Landaburu-Aguirre J., Garcia V., Pongracz E., and Keiski R.L. 2009. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: Statistical design of experiments. *Desalination*, 240:262-269.
15. Laus R., Costa T. G., Szpoganicz B., and Fávere V. T. 2010. Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3): 233-241.
16. Liu X., Hu Q., Fang Z., Zhang X., and Zhang B. 2008. Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal, *Langmuir*, 25: 3-8.
17. Lv P., Bin Y., Li Y., Chen R., Wang X., and Zhao B. 2009. Studies on graft copolymerization of chitosan with acrylonitrile by the redox system. *Polymer*, 50(24): 5675-5680.
18. Medina B.Y., Torem M.L., and de Mesquita L.M.S. 2005. On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Minerals Engineering*, 18:225-231.
19. Mola Ali Abasiyan S., and Mahdavinia G. R. 2018. Polyvinyl alcohol-based nanocomposite hydrogels containing magnetic laponite RD to remove cadmium. *Environmental Science and Pollution Research International*, 25(15):14977-14988.
20. Morrow H., 2001. Environmental and human health impact assessments of battery systems. In *Industrial chemistry library*. Elsevier, 10: 1-34.
21. Muzzarelli R. A., 1973. Natural chelating polymers; alginic acid, chitin and chitosan. In *Natural chelating polymers; alginic acid, chitin and chitosan*. Pergamon Press.
22. Naidu R., and Harter R.D. 1998. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Science Society America Journal*, 62: 644-650.
23. Nelson D. W., and Sommers L. E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis part 3-chemical methods, (Methods of Soil Analysis)*, 961-1010.

24. Osifo P. O., Neomagus H. W., Everson R. C., Webster A., and vd Gun M. A. 2009. The adsorption of copper in a packed-bed of chitosan beads: Modeling, multiple adsorption and regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 1242-1245.
25. Qin, F., Shan, X., & Wei, B. (2004). Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere*, 57: 253-263.
26. Reddy D. H., and Lee S. M. 2013. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid & Interface Science*, 202(4): 68-93.
27. Sparks D. L., Helmke P. A., and Page A. L. 1996. *Methods of soil analysis: Chemical methods* (No. 631.417/S736 V. 3). SSSA.
28. Sposito G. 1980. Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils<sup>1</sup>. *Soil Science Society of America Journal*, 44(3): 652-654.
29. Yuwei C., and Jianlong W. 2011. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168(1): 286-292.



## Application of Chitosan Cross-linked with $\kappa$ -Carrageenan for Removal of Cadmium Ions from Water and Soil Systems

S. Mola Ali Abasiyan<sup>1\*</sup> - Farahnaz Dashbolaghi<sup>2</sup> - Gh. R. Mahdavinia<sup>3</sup>

Received: 10-09-2018

Accepted: 05-11-2018

**Introduction:** Due to the negative effects on human being health, the decrease of cadmium bioavailability in waters and soils is necessary. The main origins of cadmium ions in environment consist of batteries, phosphate fertilizers, mining, pigments, stabilizers, and alloys. Many methods such as ion exchange, chemical precipitation, flotation, ultrafiltration, nanofiltration membranes, reverse osmosis, and electrocoagulation have been used for the removal of cadmium. Notably, adsorption is proven the most practical technique for heavy metal ions removal of pollutants from wastewater and contaminated soils. Among the various adsorbents, chitosan has introduced to be an efficient one, due to its unique characteristics such as antimicrobial activity, biocompatibility, non-toxicity, and being low-cost bio-adsorbent. Chitosan is a derivative of N-deacetylated of chitin, a naturally occurring polysaccharide taken from crustaceans i.e. shrimps and crabs, and fungal biomass. The presence of amine and hydroxyl groups in the backbone of chitosan gives the polymer its high binding capacity in adsorption processes. Chitosan can decrease the metal ion concentration to near zero. This work evaluates the modified chitosan's potential as a bio-adsorbent in the water system and also its potential as a soil amendment in the soil system in terms of the adsorption and desorption of  $\text{Cd}^{2+}$ . It is also worth noting that there is no report on the removal of cadmium ions by ionically crosslinked chitosan/ $\kappa$ -carrageenan materials, especially in soil systems.

**Materials and Methods:** The chitosan-based magnetic bio-adsorbent was prepared through in situ co-precipitation of iron ions in the presence of chitosan with high molecular weight. The surface (0-30cm) soil samples were collected from a field in University of Maragheh in the North East of Iran. Some physio-chemical properties of the soil used in this study were determined. Adsorption of cadmium on the bio-adsorbent was investigated using batch experiments. After adsorption, the adsorbent loaded with cadmium ions was washed with distilled water before treating it with 90 ml of 0.1M ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) for the determination of the metal desorption. The experimental data of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption and desorption isotherm were fitted by Freundlich and Langmuir models.

**Results and Discussion:** The crystalline nature and phase analysis for pure chitosan and magnetic chitosan bio-adsorbent was confirmed by XRD analysis. The diffractogram of chitosan consisted of two typical crystalline peaks at  $2\theta = 10.8^\circ$  and  $20.42^\circ$ , corresponding to the partial crystalline structure of chitosan and the hydrated crystals of the remained  $\alpha$ -chitin chains in pure chitosan, respectively. The characteristic peaks of chitosan in the XRD pattern of the magnetic bio-adsorbent disappeared, indicating of the amorphous structure of chitosan. It suggests that the addition of magnetite nanoparticles obviously affects the crystallinity of chitosan. On analyzing the values of  $r^2$  and RMSE obtained using Freundlich and Langmuir models, it was observed that Freundlich model provided the best fit for the experimental adsorption and desorption data at the ranged of the  $\text{Cd}^{2+}$  concentration studied in the soil and water systems. To evaluate the efficiency of the modified chitosan as an efficient bio-adsorbent in water and soil system, the difference between adsorption and desorption amounts,  $\Delta q$ , was calculated. The less amounts of  $\Delta q$ , the more efficient adsorbent in a water system. This means that the adsorbent can be reused several times. In contrast, in a soil system, a positive relationship was found between the amounts of  $\Delta q$  and the efficiency of the adsorbent. This means that the adsorbent can immobilize the adsorbates and therefore, may be used as a metal immobilizing amendment in soil. As the initial concentrations raised, the amounts of  $\Delta q$  increased in the water system; therefore, it seems that the bio-adsorbent may not efficient at high initial concentrations. In the soil system, the more amounts of  $\Delta q$  decreases, the more efficiency of the adsorbent as a cadmium immobilization increases. Therefore, the bio-adsorbent used can be relatively efficient as a soil modifier.

**Conclusions:** The results revealed the magnetic bio-adsorbent based on chitosan can be sorb  $\text{Cd}^{2+}$  from water and soil systems. The maximum adsorption capacity (b) of cadmium onto the adsorbent appeared to increase from the water system to the soil system, from 750.2 to 992.7  $\mu\text{mol/g}$ , respectively. On analyzing the values of  $r^2$  and RMSE obtained using Freundlich and Langmuir models, it found that Freundlich model provided the best fit for the experimental

1 and 2- Soil Chemistry Laboratory, Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, University of Maragheh

3- Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, Maragheh, Iran

(\*-Corresponding Author Email: abasiyan@maragheh.ac.ir)

adsorption and desorption data at the range of the  $Cd^{2+}$  concentration studied in both water and soil systems. By comparing the amounts of  $\Delta q$ , the difference between adsorption and desorption amounts, the bio-adsorbent is not economically feasible at high initial concentrations in the water system. But, the more decrease amounts of  $\Delta q$  in the soil system, the more increase efficiency of the adsorbent as a cadmium immobilization. In general it seems that the bio-adsorbent used can be relatively economic as a soil modifier.

**Keywords:** Adsorption, Desorption, Freundlich, Langmuir